

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317049

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.CI. C08G 79/08

(21)Application number : 2001-119620 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2001 (72)Inventor : YAMAMOTO TETSUYA
KAMIYAMA TAKUYA

(54) BORON-CONTAINING POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new boron-containing polymer composition having excellent water resistance, moisture resistance, heat resistance, mechanical strength, or the like, applicable to a semiconductor element, an electric circuit part, or the like, having excellent film-forming properties.

SOLUTION: This boron-containing polymer composition is characterized by comprising a polymer obtained from a borazine compound and a compound represented by the formula (1) $R_1^m Si(OR_2)^n$ (R_1 is hydrogen atom, an alkyl group, vinyl group or a functional group-containing alkyl group; R_2 may be the same or different and is hydrogen atom, an alkyl group or an acyl group; n is an integer of ≥ 3 ; m is an integer of ≥ 0 ; $m+n=4$) and/or its hydrolytic condensate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-317049

(P2002-317049A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

C 08 G 79/08

識別記号

F I

C 08 G 79/08

テマコード^{*}(参考)

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-119620(P2001-119620)

(22)出願日 平成13年4月18日(2001. 4. 18)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 山本 哲也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72)発明者 神山 卓也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

F ターム(参考) 4J030 CC07 CC16 CD05 CD06 CE02

(54)【発明の名称】 ホウ素含有ポリマー組成物

(57)【要約】

【課題】 耐水性、耐湿性に優れ、さらに耐熱性、機械的強度等の半導体素子や電気回路部品などに適用可能な成膜性に優れた新規なホウ素含有ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 ボラジン化合物と、一般式 (1) : $R^1_m S_i (O R^2)_n$ (ただし、式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基を表し、 R^2 は、同一または異なるてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 n は3以上の整数であり、 m は0以上の整数であり、 $m+n=4$ である。) で表される化合物および/またはその加水分解縮合物とから得られる重合体を含むことを特徴とするホウ素含有ポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ボラジン化合物と、下記一般式 (1)

【化1】



(ただし、式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基を表し、 R^2 は、同一または異なるてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 n は3以上の整数であり、 m は0以上の整数であり、 $m+n=4$ である。) で表される化合物および／またはその加水分解縮合物とから得られる重合体を含むことを特徴とするホウ素含有ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なホウ素含有ポリマー組成物に関するものである。詳しくは、耐水性、耐熱性、耐湿性に優れ、また湿式法での成膜性、取り扱い性に優れたホウ素含有ポリマー組成物に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐水性、耐湿性に優れ、さらに耐熱性、機械的強度、取り扱い性に優れた新規なホウ素含有ポリマー組成物を提供することにある。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、ポリマー組成物中に、ボラジン化合物と、特定の有機ケイ素化合物および／またはその加水分解縮合物とから得られる重合体を含むことにより、該ポリマー組成物では、耐水性、耐湿性に優れ空気中の水分などによる経時劣化がなく、さらに耐熱性、機械的強度、取り扱い性、成膜性などに優れるを見出したものである。言い換えれば、ポリマー組成物中に、ボラジン化合物から誘導される構造単位と、加水分解縮合により3次元架橋構造を有し、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度（可とう性）、耐久性などを発現し得る、特定の有機ケイ素化合物（および／またはその加水分解縮合物）から誘導される構造単位とを含むことによって、該ポリマー組成物として耐水性、耐湿性に優れ空気中の水分などによる経時劣化がなく、さらに耐熱性、機械的強度、取り扱い性、成膜性などに優れることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0004】すなわち、本発明の上記目的は、下記(1)～(2)により達成されるものである。

【0005】(1) ボラジン化合物と、下記一般式(1)

【0006】

【化2】



【0007】(ただし、式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基を表し、 R^2 は、同一または異なるてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 n は3以上の整数であり、 m は0以上の整数であり、 $m+n=4$ である。) で表される化合物および／またはその加水分解縮合物とから得られる重合体を含むことを特徴とするホウ素含有ポリマー組成物。

【0008】(2) 前記重合体は、ボラジン化合物と、一般式(1)

【0009】

【化3】



【0010】(ただし、式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基を表し、 R^2 は、同一または異なるてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 n は3以上の整数であり、 m は0以上の整数であり、 $m+n=4$ である。) で表される化合物との共重合体を含むことを特徴とする上記(1)に記載のホウ素含有ポリマー組成物。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のホウ素含有ポリマー組成物は、ボラジン化合物と、一般式(1) $R^1_m Si (OR^2)_n$ (ただし、式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基を表し、 R^2 は、同一または異なるてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 n は3以上の整数であり、 m は0以上の整数であり、 $m+n=4$ である。) で表される化合物および／またはその加水分解縮合物とから得られる重合体（以下、単にホウ素含有重合体もという）を含むことを特徴とするものである。前記重合体は、ボラジン化合物と、一般式(1) $R^1_m Si (OR^2)_n$ で表される化合物との共重合体を含むことを特徴とするものである。本発明により、耐水性、耐湿性に優れ空気中の水分などによる経時劣化がなく、さらに耐熱性、機械的強度、取り扱い性、成膜性などに優れるものを提供できるものである。以下、本発明につき、各構成要件に即して説明する。

【0012】上記ボラジン化合物としては、特に制限されるべきものではなく、ボラジン（-BH-と-NH-が交互に並んだ平面形六員環化合物；B₃N₃H₆）および該ボラジンの少なくとも1つの水素原子を置換基で置換したボラジン誘導体、並びにこれらのプレポリマーなど、ボラジン環を含む化合物であればよく、従来公知のものを用いることができる。ここで該ボラジンの少なくとも1つの水素原子を置換し得る置換基としては、本発明の作用効果（特に低誘電率を発現する効果）を損なわ

ない範囲であれば、特に制限されるべきものではなく、具体的には、例えば、非置換または他の置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、芳香族炭化水素基、多価炭化水素基などが挙げられる。

【0013】上記ボラジン化合物としては、具体的には、例えば、非置換のボラジン：モノーB-メチルボラジン、ジーB-メチルボラジン、モノーN-エチルボラジン、ジーN-メチルボラジン、トリーN-プロピルボラジン、モノーN-ジーB-メチルボラジンなどのアルキルボラジン類；モノーB-ビニルボラジンなどのアルケニルボラジン類；B, B', B"-トリエチニルボラジン、B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン、B, B', B"-トリ(1-ブロピニル)ボラジン、B, B', B"-トリフェニルエチニルボラジン、B, B', B"-トリフェニルエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン、B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリフェニルボラジン、B, B', B"-トリフェニルエチニル-N, N', N"-トリベンジルボラジンなどのB, B', B"-トリアルキニルボラジン類；モノーN-フェニル-ジーN-メチルボラジン、ボラザナフタレンなどの芳香族炭化水素基含有ボラジン類などといったようなモノマーが例示できるほか、例えば、ポリボラジレン、ポリビニルボラジン、ポリビニルボラジンの有機コポリマーなどといったようなポリマーが例示できる。

【0014】よって、ボラジン化合物としては、重合体であってもよい（以下、単にボラジン重合体とも言う）。該ボラジン重合体としては、上記ボラジン化合物の水素原子または置換基（の一部）が外れたボラジン構造単位およびその誘導体構造を2個以上含む形で、分子成長した化合物（重合体）であればよく、特に制限されるべきものではない。なお、本発明のホウ素含有ポリマー組成物中では、これらの構造単位は、単一の構造単位ないし誘導体構造であってもよいし、あるいは2種以上の異なる構造単位ないし誘導体構造であってもよい。

【0015】次に、前記一般式(1)： $R_2^1mS_i(O R_2)_n$ で表される化合物および/またはその加水分解縮合物（以下、単に化合物/縮合物（B）ともいう）は、ホウ素含有ポリマー組成物に耐水性、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度（可とう性）、耐久性などを付与する目的で用いることから、かかる目的を達成できるものであればよい。

【0016】上記式中のR¹は、水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基であればよい。ここで、上記官能基としては、特に制限されるものではなく、例えば、アミノ基、ビニル基などが挙げられる。

【0017】上記式中のR²は、水素原子、アルキル基またはアシル基であればよい。なお、R²は、n=3または4であることから、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0018】上記式中のnは3以上の整数であり、かつm+n=4である。詳しくは、m=1、n=3の場合か、m=0、n=4の場合のいずれかである。得られるポリマーの耐水性、耐湿性、耐熱性、可とう性（機械的強度）、耐薬品性、耐久性などの観点から、m=0、n=4であることが好ましい。

【0019】上述したような一般式(1)で表される化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、テトライソブロポキシシラン、テトラn-ブロキシシラン、テトライソブロポキシシラン、テトラブロキシシラン、メチルトリイソブロポキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチルトリイソブロポキシシラン、エチルトリブロキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソブロポキシシラン、ビニルトリブロキシシラン、ヤーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヤーメルカプトプロピルエトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロピルエトキシシラン等のアルコキシシラン類、テトラヒドロキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシランなどが例として挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】また、本発明のホウ素含有ポリマー組成物では、成膜性や膜の均一性等の観点から、一般式(1)で表される化合物の加水分解縮合を行い高分子量化してなる加水分解縮合物（重合体）を含んでなるものが好ましい。また、上記一般式(1)で表される化合物（単量体）だけを含むものであってもよい。上記一般式(1)で表される化合物の加水分解縮合には、公知の酸、塩基等の触媒を用いることができ、もちろん、上記一般式(1)で表される化合物を2種以上使用することも可能である。

【0021】さらに、本発明のホウ素含有ポリマー組成物では、ホウ素含有重合体として、ラジン化合物と上記一般式(1)で表される化合物からなる共重合体（以下、単に共重合体（C）ともいう）をさらに含むことが好ましい。ここでいう共重合体は、ボラジン化合物由來の構造単位と上記一般式(1)で表される化合物由來の構造単位（加水分解縮合により形成される構造単位など）とが、例えば、特に規則性を持たずにランダム共重合してなるものであってもよいし、一定の規則性を持つようにブロック共重合やグラフト共重合してなるもので

あってもよいし、さらにはこれらの間で橋かけ（3次元架橋）してなるものであってもよいなど、重合形態については特に限定されるものではない。

【0022】なお、本発明のホウ素含有ポリマー組成物では、使用用途によっては、3次元架橋構造としてもよいが、例えば、ホウ素含有ポリマー組成物を層間絶縁膜などの材料を形成する目的で使用するような場合など、成膜する必要がある場合には、成膜性や膜の均一性を保持し、適当な溶媒に溶解ないし分散させるなどして成膜が容易なようにすることが望ましく、高密度に3次元架橋構造化されていないものが望ましい。

【0023】また、本発明のホウ素含有ポリマー組成物では、必要に応じて、本発明の効果に影響を与えない範囲で上記以外の他の構成成分として、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤などの無機ないし有機系の各種添加剤を適量含んでいてもよい。

【0024】また、本発明のホウ素含有ポリマー組成物には、上述した主要構成成分を好適に溶解（ないし分散）し得る溶媒が含まれていてもよい。かかる溶媒としては、上記ボラジン化合物、並びに上記一般式（1）で表される化合物および／またはその加水分解縮合物、さらに必要に応じて用いられる上記共重合体（C）や各種添加剤を溶解し得るものであれば特に制限されるべきものではなく、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類；テトラヒドロフラン、テトラグライムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも加水分解反応時の安定性や保存安定性に優れている点で、テトラヒドロフランまたはテトラグライムが好ましく、テトラグライムがさらに好ましい。

【0025】また、本発明のホウ素含有ポリマー組成物の作製に用いられるボラジン化合物の使用量は、ホウ素含有ポリマー組成物の使用用途や該ポリマー組成物の作製に用いられる上記化合物／縮合物（B）の含有比率、さらには共重合体（C）や他の添加剤の使用の有無などによっても異なることから一義的に規定することはできないが、ホウ素含有ポリマー組成物の原料成分（ただし、溶媒を除く）の合計量に対して、通常50～95質量%、好ましくは60～90質量%の範囲である。上記ボラジン化合物の使用量が上記範囲であると、得られるホウ素含有ポリマー組成物の耐水性、経済性の点で好ましいほか、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度（可とう性）、耐久性などの点でも好ましい。

【0026】本発明のホウ素含有ポリマー組成物の作製に用いられる上記化合物／縮合物（B）の使用量は、ホウ素含有ポリマー組成物の使用用途や該ポリマー組成物の作製に用いられる上記ボラジン化合物の含有比率、さ

らには共重合体（C）や他の添加剤の含有の有無などによっても異なることから一義的に規定することはできないが、ホウ素含有ポリマー組成物の原料成分（ただし、溶媒を除く）の合計量に対して、通常5～50質量%、好ましくは10～40質量%の範囲である。上記化合物／縮合物（B）の使用量が上記の範囲にあると、耐水性、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度（可とう性）、耐久性の点で好ましい。

【0027】本発明のホウ素含有ポリマー組成物の作製に用いられる溶媒の使用量は、特に制限されるべきものではなく、例えば、該ポリマー組成物の利用方法などによっては、溶媒を含有していないとも、CVDなどにより該ポリマー組成物を基板上に成膜（蒸着）させることができるとため、必ずしも必須ではない場合もあるし、スピンドルコーティングなどにより成膜するような場合には適当な溶媒を含有していることが必要であるなど、一義的に規定することはできない。

【0028】なお、本実施形態でのホウ素含有ポリマー組成物の作製に用いられる原料成分の合計量は、如何なる組み合わせであれ、100質量%である。

【0029】

【実施例】本発明のホウ素含有ポリマー組成物及びその製造方法（合成例）につき、具体的な実施例を挙げて、以下に説明するが、本発明のポリマー組成物及びその製造方法がこれらの実施例に制限されるものでないことはいうまでもない。

【0030】合成例1

冷却管をつけた3つロフラスコにテトラグライム350mL、硫酸アンモニウム82.3g、および水素化ホウ素ナトリウム30.7gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら1時間かけて70℃まで昇温し、6時間後1mmHgまで減圧にしさらに135℃まで昇温し2時間反応した。揮発性分を受器を-45℃、-78℃、-198℃として分留し、-78℃の受器よりボラジンを得た。

【0031】合成例2

十分に乾燥させた三つロフラスコに、合成例1で得られたボラジン6.0g、THF100mLを入れ、エチルマグネシウムクロリドのTHF溶液100mLを室温で滴下した。その後40℃で15時間、60℃で8時間攪拌した。反応終了後、1mmHgに減圧し揮発性分を留去した。残渣をジエチルエーテルで洗浄し、得られた固体を減圧昇華（40～60℃、 2×10^{-3} Torr、3～5℃トラップ）により精製し、B、B'、B''-トリエチルボラジンを得た。

【0032】実施例1

合成例2で得られたB、B'、B''-トリエチルボラジン5g、テトラエトキシシラン15g、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のO.1mol%キシレン溶液0.5mL、トルエン40gを三つロフラスコに入れ、室温で72時間反応した。反応溶液にメタノ

ール60gを加え、0.1M塩酸0.5ml、水1gを加え室温で12時間攪拌することによりホウ素含有ポリマー溶液(1)を得た。

【0033】実施例2

実施例1で得られたホウ素含有ポリマー溶液(1)を、スピンドルコーターを用いて3000rpmでシリコンウェハ上にスピンドルコートし、窒素雰囲気下、200°Cで30分乾燥させた。得られた被膜は、40°C、90%RHで2日間放置しても外観の変化はなかった。

【0034】比較例1

ボラジンを縮合したポリマー5gとテトラグライム50gを実施例2と同様にして被覆体を得た。得られた被膜

は、40°C、90%RHで2日間放置することで、シリコンウェハ基板からの剥離が観察された。

【0035】

【発明の効果】本発明では、耐水性、耐湿性ないし水蒸気バリア性に優れ、さらに耐熱性、機械的強度等の半導体素子や電気回路部品などに適用可能な成膜性や取り扱い性に優れた新規かつ有用な新規なホウ素含有ポリマー組成物を提供することができる。よって、半導体素子、特に高速化、高容量化が進む半導体素子の層間などに用いられる絶縁膜や電気回路部品として用いられる半導体デバイスなどに幅広く適用できる。